

REC'D 13 MAY 2004

PCT/JP2004/005643

WIPO PCT

20. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月22日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-117664
[ST. 10/C]: [JP2003-117664]

出 願 人
Applicant(s): 東京エレクトロン株式会社

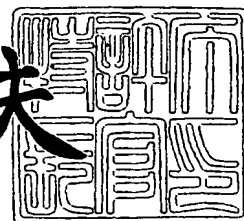
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP031033

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/302

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 長谷部 一秀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 岡田 充弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 千葉 貴司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

【氏名】 小川 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代表者】 東 哲郎

【代理人】

【識別番号】 100090125

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅井 章弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049906

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105400

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン酸化膜の除去方法及び処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜を除去するための除去方法において、

H F ガスと N H₃ ガスとの混合ガスを用いて前記シリコン酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項 2】 前記被処理体の処理温度は 1 0 0 ℃～6 0 0 ℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項 3】 前記被処理体の処理圧力は 2 6 P a (0 . 2 T o r r) ～5 3 2 0 0 P a (4 0 0 T o r r) の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項 4】 前記シリコン酸化膜はケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であり、シリコン材料に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は 3 0 0 ℃～4 0 0 ℃の範囲内に設定されることを特徴とする請求項 1 記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項 5】 処理圧力は 2 6 P a (0 . 2 T o r r) ～5 3 2 0 0 P a (4 0 0 T o r r) の範囲内に設定されることを特徴とする請求項 4 記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項 6】 前記 H F ガスと N H₃ ガスとの流量比は、1 0 : 1 ～1 : 1 0 の範囲内に設定されることを特徴とする請求項 4 または 5 記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項 7】 前記シリコン酸化膜はケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であり、シリコン窒化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は 3 0 0 ℃～6 0 0 ℃の範囲内であり、且つ処理圧力は 1 0 1 1 P a (7 . 6 T o r r) 以下に設定されることを特徴とする請求項 1 記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項 8】 前記シリコン酸化膜はケミカル処理により形成されたケミカル酸

化膜であり、TEOSにより形成されたシリコン酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は300℃～400℃の範囲内であり、且つ処理圧力は1011Pa（7.6 Torr）以下であることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項9】 前記シリコン酸化膜はケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であり、熱酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は100℃～600℃の範囲内に設定されることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜の除去方法。

【請求項10】 真空引き可能になされた処理容器と、
被処理体を保持するための支持手段と、
前記被処理体を加熱する加熱手段と、
前記処理容器内の雰囲気を真空引きする真空排気系と、
前記処理容器内にHFガスを供給するHFガス供給系と、
前記処理容器内にNH₃ガスを供給するNH₃ガス供給系と、
を備えたことを特徴とする処理装置。

【請求項11】 前記処理容器内に水蒸気、或いは水蒸気を形成するためのガスを供給する酸化用ガス供給系が設けられることを特徴とする請求項10記載の処理装置。

【請求項12】 前記処理容器内にシリコン膜形成用のガスを供給するシリコン膜形成用ガス供給系が設けられることを特徴とする請求項10記載の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハ等の被処理体の表面に形成されたシリコン酸化膜の除去方法及び処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、半導体集積回路を製造するためにはシリコン基板等よりなる半導体ウエハに対して、成膜処理、エッチング処理、酸化処理、拡散処理、改質処理等の

各種の処理が行なわれる。この場合、ある処理が終了して次の処理へ移行するために、半導体ウエハが処理容器から次の処理容器へ搬送される際、この半導体ウエハが清浄な雰囲気中に晒されることになるが、この時、上記雰囲気中の酸素や水分がウエハ表面に露出している活性なシリコン原子と反応して SiO_2 よりなる自然酸化膜を形成してしまう。この自然酸化膜は、電気的特性を低下させる原因になるので、次の処理を半導体ウエハに施す前にこの自然酸化膜を、例えばHF溶液を用いたウェット洗浄で除去することが行われている。尚、特許文献1には膜質の異なるシリコン酸化膜を室温においてHFガスを用いて選択的に除去する方法が開示されている。

【0003】

そして、この洗浄で自然酸化膜の除去されたウエハ表面は活性に富むので、このウエハを大気に晒すと再度上記した自然酸化膜(SiO_2)が付着してしまう。そのため、自然酸化膜の再付着を防止するために、上記自然酸化膜の除去されたウエハ表面にウェット状態でケミカル処理を積極的に施してケミカル酸化膜(SiO_2)を付着させ、このケミカル酸化膜を付着させたウエハを次の処理のための処理容器へ搬送し、このケミカル酸化膜の付着した状態で次の処理を行っていた。すなわち、このケミカル酸化膜は、上記自然酸化膜と比較して電気的特性に優れ、しかもウエハ面内に均一性よく形成されるので、次の処理が例えばゲート酸化膜の堆積処理のような場合には、上記ケミカル酸化膜上に、そのまま熱酸化膜(SiO_2)等を堆積するようにしていた。

【0004】

ここで、図8を参照して上記した半導体ウエハの表面の一連の処理工程について説明する。ここでは半導体ウエハの表面に例えばゲート酸化膜となる熱酸化膜(SiO_2)を形成する場合を例にとって説明する。

まず、図8(A)に示すように、例えばシリコン基板よりなる半導体ウエハWの表面には、これが大気等に晒されていることから、大気中の酸素や水蒸気(水分)とシリコン原子が反応して電気的特性の劣る自然酸化膜(SiO_2)が不均一な厚さで付着している。従って、図8(B)に示すように、まず、この半導体ウエハWに対してHF溶液を用いたウェット洗浄処理を施して、表面の自然酸化

膜2を除去する。ここで自然酸化膜2の除去されたウエハWの表面は非常に活性に富むので、酸素や水蒸気と反応して再度、自然酸化膜が付着し易い状態となっている。

【0005】

そこで、自然酸化膜が再度付着することを防止するために、図8(C)に示すように、自然酸化膜2の除去されたウエハWの表面に、例えば H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いてケミカル処理を施してその表面を僅かに酸化させることによって保護膜としてケミカル酸化膜(SiO_2)4を形成する。このケミカル酸化膜4は、前述のように自然酸化膜2よりも電気的特性が良く、しかも膜厚も僅かであり、その面内均一性も優れている。このケミカル酸化膜4の厚さL1は例えば0.7~0.9nm程度である。

【0006】

次に図8(D)に示すように、例えばこのウエハWを熱酸化装置へ搬送して、このウエハWに熱酸化処理を施すことにより(例えば特許文献2、特許文献3)、熱酸化膜(SiO_2)6を形成し、これを後工程にてパターンエッチング処理等することによりゲート酸化膜として用いることになる。この場合上記熱酸化膜6は上記ケミカル酸化膜4とウエハWのシリコン表面との界面に形成される。

【0007】

【特許文献1】

特開平6-181188号公報

【特許文献2】

特開平3-140453号公報

【特許文献3】

特開2002-176052号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、半導体集積回路の更なる集積化及び微細化の要請により、一層当たりの膜厚も更に薄膜化する傾向にある。このような状況下において、一層当たりの膜厚の目標値も、例えばゲート酸化膜を例にとれば、例えば1.0~1.2nm

mの膜厚のゲート酸化膜を制御性良く形成することが望まれている。

しかしながら、前述したように上記ケミカル酸化膜4の厚さL1は僅かに0.7~0.9 nm程度であるが、上述のようにゲート酸化膜（ケミカル酸化膜4+熱酸化膜6）の目標値が1.0~1.2 nm程度まで小さくなると、ゲート酸化膜の全体の厚さに対するケミカル酸化膜4の厚さが占める割合が大きくなり、ゲート酸化膜の膜厚を十分に制御することが困難になる、という問題があった。このような問題点は、ゲート酸化膜を形成する場合に限らず、他の膜種の薄膜を形成する場合にもその膜厚の制御性に関して同様な問題があった。

【0009】

この場合、特許文献1のようにHFガスを用いて上記ケミカル酸化膜を除去することも考えられるが、このHFガスを単独で使用する場合には室温で処理を行わなければならない、特に熱容量が大きな縦型炉で処理容器全体の温度を昇降温させるには多くの時間がかかり、スループットを大幅に低下させる原因となってしまう。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、自然酸化膜やケミカル酸化膜等のシリコン酸化膜を、室温よりもかなり高い温度下で効率的に除去することが可能なシリコン酸化膜の除去方法及び処理装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内にて、被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜を除去するための除去方法において、HFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いて前記シリコン酸化膜を除去するようにしたことを特徴とするシリコン酸化膜の除去方法である。

このようにHFガスとNH₃ガスとの混合ガスを用いることにより被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜を効率的に除去することが可能となる。

【0011】

この場合、例えば請求項2に規定するように、前記被処理体の処理温度は100℃~600℃の範囲内である。

また例えば請求項3に規定するように、前記被処理体の処理圧力は26 Pa (0.2 Torr) ~ 53200 Pa (400 Torr) の範囲内である。

【0012】

また例えば請求項4に規定するように、前記シリコン酸化膜は、ケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であり、シリコン材料に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は300℃~400℃の範囲内に設定される。

これによればシリコン材料に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

【0013】

この場合、例えば請求項5に規定するように、処理圧力は26 Pa (0.2 Torr) ~ 53200 Pa (400 Torr) の範囲内に設定される。

また例えば請求項6に規定するように、前記HFガスとNH₃ガスとの流量比は、10:1~1:10の範囲内に設定される。

【0014】

また例えば請求項7に規定するように、前記シリコン酸化膜はケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であり、シリコン窒化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は300℃~600℃の範囲内であり、且つ処理圧力は1011 Pa (7.6 Torr) 以下に設定される。

これによればシリコン窒化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

【0015】

また例えば請求項8に規定するように、前記シリコン酸化膜はケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であり、TEOSにより形成されたシリコン酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は300℃~400℃の範囲内であり、且つ処理圧力は1011 Pa (7.6 Torr) 以下である。

これによれば、TEOS (テトラエチルオルソシリケート) により形成されたシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエ

ッチングして除去することができる。

【0016】

また例えば請求項9に規定するように、前記シリコン酸化膜はケミカル処理により形成されたケミカル酸化膜であり、熱酸化膜に対する前記ケミカル酸化膜の選択性を得るために処理温度は100℃～600℃の範囲内に設定される。

これによれば熱酸化膜 (SiO_2) に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

【0017】

請求項10に係る発明は、上記方法発明を実施する装置発明であり、すなわち真空引き可能になされた処理容器と、被処理体を保持するための支持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内の雰囲気を実真空引きする真空排気系と、前記処理容器内にHFガスを供給するHFガス供給系と、前記処理容器内に NH_3 ガスを供給する NH_3 ガス供給系と、を備えたことを特徴とする処理装置である。

この場合、例えば請求項11に規定するように、前記処理容器内に水蒸気、或いは水蒸気を形成するためのガスを供給する酸化用ガス供給系が設けられる。

また例えば請求項12に規定するように、前記処理容器内にシリコン膜形成用のガスを供給するシリコン膜形成用ガス供給系が設けられる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係るシリコン酸化膜の除去方法及び処理装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図1は本発明に係るシリコン酸化膜の除去方法を実施するための処理装置の一例を示す構成図である。この処理装置12は、内筒14と外筒16とよりなる石英製の2重管構造の縦型の所定の長さの処理容器18を有している。上記内筒14内の処理空間Sには、被処理体を保持するための支持手段としての石英製のウエハポート20が収容されており、このウエハポート20には被処理体としての半導体ウエハWが所定のピッチで多段に保持される。尚、このピッチは、一定の場合もあるし、ウエハ位置によって異なっている場合もある。

【0019】

この処理容器 18 の下方を開閉するためにキャップ 22 が設けられ、これには磁性流体シール 24 を介して貫通する回転軸 26 が設けられる。そして、この回転軸 26 の上端に回転テーブル 28 が設けられ、このテーブル 28 上に保温筒 30 を設け、この保温筒 30 上に上記ウエハポート 20 を載置している。そして、上記回転軸 26 は昇降可能なポートエレベータ 32 のアーム 34 に取り付けられており、上記キャップ 22 やウエハポート 20 等と一体的に昇降可能にしており、ウエハポート 20 は処理容器 18 内へその下方から挿脱可能になされている。尚、ウエハポート 20 を回転せずに、これを固定状態としてもよい。

上記処理容器 18 の下端開口部は、例えばステンレス製のマニホールド 36 が接合されており、このマニホールド 36 には、流量制御された HF ガスと NH_3 ガスとを処理容器 18 内へ導入するための HF ガス供給系 38 と NH_3 ガス供給系 40 がそれぞれ個別に設けられている。

【0020】

具体的には、まず、上記 HF ガス供給系 38 は、上記マニホールド 36 を貫通して設けられる HF ガスノズル 42 を有しており、このノズル 42 には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器 44 を介設したガス供給路 46 が接続される。そして、このガス供給路 46 には、HF ガス源 48 が接続されている。

また、上記 NH_3 ガス供給系 40 は、同様に上記マニホールド 36 を貫通して設けられる NH_3 ガスノズル 50 を有しており、このノズル 50 には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器 52 を介設したガス供給路 54 が接続される。そして、このガス供給路 54 には、 NH_3 ガス源 56 が接続されている。

【0021】

従って、上記各ノズル 42、50 より供給された各ガスは、内筒 14 内の処理空間 S であるウエハの収容領域を上昇して天井部で下方へ折り返し、そして内筒 14 と外筒 16 との間隙内を流下して排出されることになる。また、外筒 16 の底部側壁には、排気口 58 が設けられており、この排気口 58 には、排気路 60

に真空ポンプ 62 を介設してなる真空排気系 64 が接続されており、処理容器 18 内を真空引きするようになっている。

また、処理容器 18 の外周には、断熱層 66 が設けられており、この内側には、加熱手段として加熱ヒータ 68 が設けられて内側に位置するウエハ W を所定の温度に加熱するようになっている。ここで、処理容器 18 の全体の大きさは、例えば成膜すべきウエハ W のサイズを 8 インチ、ウエハポート 20 に保持されるウエハ枚数を 150 枚程度（製品ウエハを 130 枚程度、ダミーウエハ等を 20 枚程度）とすると、内筒 14 の直径は略 260～270 mm 程度、外筒 16 の直径は略 275～285 mm 程度、処理容器 18 の高さは略 1280 mm 程度である。

【0022】

また、ウエハ W のサイズが 12 インチの場合には、ウエハポート 20 に保持されるウエハ枚数が 25～50 枚程度の場合もあり、この時、内筒 14 の直径は略 380～420 mm 程度、外筒 16 の直径は略 440～500 mm 程度、処理容器 18 の高さは略 800 mm 程度である。尚、これらの数値は単に一例を示したに過ぎない。

また上記キャップ 22 とマニホールド 36 との間には、ここをシールする O リング等のシール部材 70 が設けられ、上記マニホールド 36 の上端部と外筒 16 の下端部との間には、ここをシールする O リング等のシール部材 72 が設けられる。尚、図示されていないが、ガス供給系としては不活性ガスとして、例えば N₂ ガスを供給するガス供給系も設けられているのは勿論である。

【0023】

次に、以上のように構成された処理装置を用いて行なわれる本発明方法について説明する。

ここでは除去するシリコン酸化膜としてケミカル酸化膜 (SiO₂) を除去する場合を例にとって説明する。

図 2 は半導体ウエハの処理工程の一部を示す工程図である。図 2 (A) に示す半導体ウエハ W の表面には、シリコン酸化膜としてケミカル酸化膜 4 が形成されており、このケミカル酸化膜 4 の付いたウエハ W は、先に図 8 (A) 及び図 8 (

B)を参照して説明したように、ウエハ表面の自然酸化膜2を除去した後、このウエハWの表面に H_2O_2 と NH_4OH との混合溶液を用いたケミカル処理を施すことにより形成される。

【0024】

ここでは、上記ケミカル酸化膜4の付いたウエハWを上記処理装置12内へ収容し、ここでHFガスと NH_3 ガスとの混合ガスを用いて、図2(B)に示すように上記ケミカル酸化膜4をエッチングにより除去する。

その後は、他の処理装置で図2(C)に示すように、例えばゲート酸化膜を形成するために熱酸化膜6を形成することになる。尚、後述する実施例では、上記ケミカル酸化膜4の除去処理と上記熱酸化膜6の形成処理とを同一処理装置内で行うことができる。

【0025】

次に、上記処理装置12を用いて行うケミカル酸化膜4の除去処理について具体的に説明する。

まず、図2(A)に示すように表面にケミカル酸化膜4の付いた未処理の多数枚の半導体ウエハWをウエハポート20に所定のピッチで多段に保持させ、この状態でポートエレベータ32を上昇駆動することにより、ウエハポート20を処理容器18内へその下方より挿入し、処理容器18内を密閉する。この処理容器18内は予め、所定の温度に維持されており、また、例えば半導体ウエハWの表面には、上述のようにケミカル酸化膜4が形成されている。上述のようにウエハWが挿入されたならば真空排気系64により処理容器18内を真空引きする。

【0026】

そして、これと同時にHFガス供給系38のHFガスノズル42から流量制御されたHFガスを処理容器18内へ導入すると共に、 NH_3 ガス供給系40の NH_3 ガスノズル50から流量制御された NH_3 ガスを処理容器18内へ導入する。

このように、処理容器18内へ別々に導入されたHFガスと NH_3 ガスはこの処理容器18内を上昇しつつ混合してこの混合ガスがウエハWに形成されているケミカル酸化膜4をエッチングして除去することができる。

この時のエッチングの処理条件に関しては、処理温度は、室温よりも高く、例えば $100^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の範囲内であり、また処理圧力は、処理容器 18 内の真空引ききり状態、例えば 26 Pa (0.2 Torr) $\sim 53200\text{ Pa}$ (400 Torr) の範囲内である。

【0027】

このように、HF (フッ化水素) ガス単独では処理容器 18 の温度を室温付近まで低下させないとシリコン酸化膜を除去できなかったが、 NH_3 (アンモニア) ガスを混合させることにより、処理容器 18 の温度を室温付近まで低下させることなくシリコン酸化膜、ここではケミカル酸化膜を除去することができ、従って、処理容器 18 の温度を昇降温させる時間を少なくできるので、スループットを向上させることができる。

【0028】

このようにして、ケミカル酸化膜 4 の除去されたウエハ W は、この処理装置 12 に熱酸化膜形成用の部材が設けられている場合にはこの処理装置で、上記部材が設けられていない場合には他の処理装置へ搬送されて、図 2 (C) に示すように例えばゲート酸化膜用の熱酸化膜 6 が酸化処理により形成されることになる。この場合、前述したように半導体集積回路の高微細化及び高集積化のためにゲート酸化膜の薄膜化が要請されてその目標膜厚値が $1.0 \sim 1.2\text{ nm}$ 程度まで小さくなくても、この熱酸化膜 6 を膜厚の制御性良く形成することができる。

【0029】

ここで実際にケミカル酸化膜 (SiO_2) の膜厚の変化について評価を行ったので、その評価結果について説明する。図 3 はケミカル酸化膜の膜厚の変化を示すグラフであり、図中、“TOP” はウエハポート 20 の上部の位置を示し、“BTM” はウエハポート 20 の下部の位置を示す。ここでの処理条件は、処理温度が 300°C 、処理圧力が 53200 Pa (400 Torr)、HF ガスの流量が 182 sccm 、 NH_3 ガスの流量が 1820 sccm 、 N_2 ガスの流量が 8000 sccm であり、10 分間のエッチング処理を行った。

図 3 から明らかなように、“TOP” も “BTM” においても、処理前と処理後では膜厚が大きく変化しており、10 分間の処理でケミカル酸化膜を厚さ 0.

39～0.41 nm程度の範囲で削り取ることができることを確認できた。

【0030】

次にNH₃ ガスを添加して混合することの有効性について評価を行ったので、その評価結果について説明する。図4はケミカル酸化膜の削れ量のNH₃ ガス依存性を示すグラフである。図4中、左側の部分はHFガスのみを用いた場合を示し、右側の部分はHFガスとNH₃ ガスとの混合ガスを用いた場合を示す。ここでの処理条件は上記図3にて説明した場合と同じであり、処理温度が300℃、処理圧力が53200 Pa (400 Torr)、HFガスの流量が182 sccm、NH₃ ガスの流量が1820 sccm、N₂ ガスの流量が8000 sccmであり、10分間のエッチング処理を行った。

図4から明らかなように、NH₃ ガスを添加しないでHFガスのみで処理を行った場合には、ケミカル酸化膜はほとんど削れないのに対して、HFガスとNH₃ ガスとの混合ガスを用いた場合には厚さが0.59～0.61 nm程度削り取ることができることが判明した。これにより、NH₃ ガスを添加しないとケミカル酸化膜を削れないことが判明した。

【0031】

次に、ケミカル酸化膜以外の他のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性の評価を行ったので、その評価結果について説明する。図5はケミカル酸化膜と、これ以外のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性の有無を示すデータである。尚、圧力に関しては1 Torr = 133 Paであり、選択性のある部分には"○"印を付してある。また図5中の"—"はSi材料をオーバーエッチングしており、測定が不可能であることを意味している。

ここでは処理温度を100～600℃まで変化させており、処理圧力を26 Pa (0.2 Torr)～53200 Pa (400 Torr)まで変化させて、10分間のエッチング処理を行っている。尚、図5中の圧力"VAC"は処理容器18内を真空引きで引ききり状態にした時の圧力を示し、真空ポンプの能力等にもよるが、その時の処理容器18内の圧力は26 Pa (0.2 Torr)～40 Pa (0.3 Torr)程度である。またHFガスとNH₃ ガスとの流量比は1:10～10:1の範囲内で変化させている。この図中の各数値は10分間のエ

ツチング処理によって削り取られた厚さをそれぞれ示しており、その単位は nm である。

【0032】

ここで評価で用いた材料は、ケミカル酸化膜、シリコン材料（ポリシリコン膜）、シリコン窒化膜（SiN）、ケミカル酸化膜以外のシリコン酸化膜としては TEOS を用いて形成されたシリコン酸化膜と熱酸化処理によって形成された熱酸化膜が用いられた。

まずケミカル酸化膜について検討すると、処理温度 100～600℃の範囲の全ての領域において、削り取り量の大小はあるが、ケミカル酸化膜を削り取ることができることを確認できた。また同様に処理圧力も”VAC”（0.2 Torr）～400 Torr の範囲の全ての領域においてケミカル酸化膜を削り取ることができることを確認できた。特に処理温度が 100℃であっても、処理圧力が”VAC”であって NH₃ ガスリッチの時にはケミカル酸化膜を削り取ることができる。ただし処理温度が 100℃の時で処理圧力が 7.6 Torr 或いは 400 Torr の場合及び処理温度が 300℃で処理圧力が”VAC”の場合には、NH₃ ガスがリッチ状態になっていないためにケミカル酸化膜を削り取ることができなかった。尚、処理温度を 100℃よりも低い 50℃に設定して HF ガスと NH₃ ガスとの混合ガスによりエッチング処理を行ってみたが、ケミカル酸化膜は全く削れなかった。従って、処理温度は 100℃以上であることが必要である。

【0033】

次に、ケミカル酸化膜とポリシリコン（シリコン材料）との選択性について検討する。

図 5 から明らかなように、ポリシリコンは処理温度が 100℃の時は処理圧力が 400 Torr の場合、及び処理温度が 600℃の時は処理圧力が”VAC”～7.6 Torr の圧力範囲で大きく削り取られてしまっている。そして、処理温度が 300℃及び 400℃の時には、処理圧力が”VAC”～400 Torr の全ての範囲において、また HF ガスと NH₃ ガスの流量比が 10:1～1:10 の全ての範囲において、ポリシリコンの削り取り量は略”0”である。従って

、処理温度が300～400℃の範囲内においては、ポリシリコンに対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

【0034】

次にケミカル酸化膜とシリコン窒化膜との選択性について検討する。

図5から明らかなように、シリコン窒化膜は、処理温度が100～600℃の全範囲内で削り取られてしまっているが、処理温度が300℃で処理圧力が7.6 Torrの場合、処理温度が400℃で処理圧力が”VAC”及び7.6 Torrの場合、処理温度が600℃で処理圧力が”VAC”の場合には、それぞれ削り取り量が、ケミカル酸化膜の削り取り量よりも少なくなっている。従って、処理温度が300～600℃の範囲で且つ処理圧力が7.6 Torr以下の時には、シリコン窒化膜に対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

【0035】

次にケミカル酸化膜とTEOSにより形成されたシリコン酸化膜との選択性について説明する。

図5から明らかなように、TEOSにより形成されたシリコン酸化膜は、処理温度が100～600℃の全範囲内で削り取られてしまっているが、処理温度が300℃で処理圧力が7.6 Torrの場合、処理温度が400℃で処理圧力が”VAC”及び7.6 Torrの場合には、それぞれ削り取り量が、ケミカル酸化膜の削り取り量よりも少なくなっている。従って、処理温度が300～400℃の範囲内で且つ処理圧力が7.6 Torr以下の時には、TEOSにより形成したシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

【0036】

次にケミカル酸化膜と熱酸化処理によって形成された熱酸化膜(SiO_2)との選択性について説明する。

図5から明らかなように、熱酸化処理により形成されたシリコン酸化膜は、処理温度が100～600℃の全範囲内で削り取られてしまっているが、処理温度が100℃で処理圧力”VAC”の場合、処理温度が300℃で処理圧力が7.

6 Torr、150 Torr、400 Torr (NH₃ リッチ状態の時) の場合、処理温度が400℃で処理圧力が” VAC” ~400 Torrの場合、処理温度が600℃で処理圧力が” VAC” 及び7.6 Torrの場合には、それぞれ削り取り量が、ケミカル酸化膜の削り取り量よりも少なくなっている。従って処理温度が100~600℃の全範囲内で熱酸化処理により形成したシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜を選択的に削り取ることができることが判明する。

【0037】

また図5から明らかなように、HFガスとNH₃ガスとの混合ガスによれば、ケミカル酸化膜のみならず、TEOSより形成されたシリコン酸化膜、熱処理により形成されたシリコン酸化膜も削り取ることができるので、他のシリコン酸化膜、例えばシリコン基板上に形成される自然酸化膜や熱CVD処理やプラズマCVD処理によって堆積して形成されるシリコン酸化膜等も削り取ることができる。

尚、図1に示す装置例にあつては、本発明の理解を容易にするために、ガス供給源としてHFガス供給系38とNH₃ガス供給系40を設けた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、他の処理に必要とするガス供給源を設けて連続処理を行うようにしてもよい。この一例として図6は水蒸気や水蒸気を形成するためのガスを供給する酸化用ガス供給系を併設した処理装置の構成図を示している。尚、図1に示す構成部分と同一構成部分については同一符号を付してその説明を省略する。

【0038】

図6に示すように、ここではガス供給源として上記HFガス供給系38及びNH₃ガス供給系40に加えて、酸化用ガス供給系80が設けられている。具体的には、この酸化用ガス供給系80としては、H₂ガス源80AとO₂ガス源80Bとをそれぞれ設け、それぞれのガスを流量制御器82A、82Bがそれぞれ介設されたガス流路84A、84Bを介して各ガスノズル86A、86Bより必要に応じて処理容器18内へ導入し得るようになっている。

このようにH₂ガスとO₂ガスとを処理容器18内へ供給することにより、例えばこれらのガスを処理容器18内で燃焼させて水蒸気を発生させ、これにより

例えばシリコン基板の表面に熱酸化処理を施して熱酸化膜を形成できるようになっている。

【0039】

従って、図6に示すこの処理装置によれば、最初にHFガスとNH₃ガスとを供給してウエハ表面に付着しているケミカル酸化膜の除去処理を行ってHFガスとNH₃ガスの供給を停止して、次に、連続してH₂ガスとO₂ガスとを供給して水蒸気を発生させることによって熱酸化処理を行って、例えばゲート酸化膜となる熱酸化膜を連続して形成することができる。

尚、上記酸化用ガス供給系80としてH₂ガスとO₂ガスとを燃焼させる外部燃焼装置を設け、この燃焼で発生した水蒸気を処理容器18内へ導入させるようにしてもよい。

【0040】

また他の一例として図7はシリコン膜形成用のガスを供給するシリコン膜形成用ガス供給系を併設した処理装置の構成図を示している。尚、図1に示す構成部分と同一構成部分については同一符号を付してその説明を省略する。

図7に示すように、ここではガス供給源として上記HFガス供給系38及びNH₃ガス供給系40に加えて、シリコン膜形成用ガス供給系90が設けられている。具体的には、このシリコン膜形成用ガス供給系90としては、モノシラン（SiH₄）ガス源90Aを設け、このガスを流量制御器92Aが介設されたガス流路94Aを介してガスノズル96Aより必要に応じて処理容器18内へ導入し得るようになっている。

また同時にドーパント（不純物）を導入するためにドーパントガス源として例えばモノゲルマル（GeH₄）ガス源90Bが設けられており、このガスを流量制御器92Bが介設されたガス流路94Bを介してガスノズル96Bより必要に応じて処理容器18内へ導入し得るようになっている。

【0041】

このようにモノシランとモノゲルマルを処理容器18内へ供給することにより、ドーパントとしてゲルマニウムが導入されたシリコン膜（ポリシリコン膜）を形成することができるようになっている。

従って、図 7 に示すこの処理装置によれば、最初に HF ガスと NH_3 ガスとを供給してウエハ表面に付着しているケミカル酸化膜の除去処理を行って HF ガスと NH_3 ガスの供給を停止して、次に、連続してモノシランガスとモノゲルマルガスとを供給して不純物としてゲルマニウムが導入されたシリコン膜を連続して形成することができる。またこの場合、温度を適宜選択することにより、ゲルマニウムがドーピングされたエピタキシャル膜も形成することができる。

【0042】

ここではケミカル酸化膜を除去した後に熱酸化膜やゲルマニウムが導入されたシリコン膜を連続して形成する場合を例にとって説明したが、ケミカル酸化膜を除去した後に、金属膜や窒化膜や他の絶縁膜を形成するようにしてもよい。またこの場合、前述したように、ケミカル酸化膜ではなく、前述したように例えば自然酸化膜を本発明方法により除去した後に、上記したような連続処理を行ってもよい。

尚、上記実施例では 2 重管構造の処理装置を例にとって説明したが、これは単に一例を示したに過ぎず、例えば単管構造の処理装置にも本発明を適用でき、この場合には処理容器の下方から或いは上方から各ガスを導入して、上方より、或いは下方より処理容器内を真空引きするように構成する。

【0043】

また、本発明方法は上述したような一度に多数枚の半導体ウエハについて酸化処理できるバッチ式の処理装置に限定されず、処理容器内の載置台（支持手段）に半導体ウエハを載置して加熱手段としてランプ加熱或いはヒータ加熱により一枚ずつ酸化処理する枚葉式の処理装置にも適用することができる。

また、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、LCD 基板、ガラス基板等にも適用することができる。

【0044】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のシリコン酸化膜の除去方法及び処理装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

請求項 1 乃至 3 及び 10 乃至 12 に係る発明によれば、HF ガスと NH_3 ガス

との混合ガスを用いることにより被処理体の表面に形成されているシリコン酸化膜を効率的に除去することができる。

請求項 4 乃至 6 に係る発明によれば、シリコン材料に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

請求項 7 に係る発明によれば、シリコン窒化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

請求項 8 に係る発明によれば、TEOS（テトラエチルオルソシリケート）により形成されたシリコン酸化膜に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

請求項 9 に係る発明によれば、熱酸化膜（ SiO_2 ）に対してケミカル酸化膜よりなるシリコン酸化膜を選択性良くエッチングして除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るシリコン酸化膜の除去方法を実施するための処理装置の一例を示す構成図である。

【図 2】

半導体ウエハの処理工程の一部を示す工程図である。

【図 3】

エッチング処理前後のケミカル酸化膜の膜厚の変化を示すグラフである。

【図 4】

ケミカル酸化膜の削れ量の NH_3 ガス依存性を示すグラフである。

【図 5】

ケミカル酸化膜と、これ以外のシリコン酸化膜やシリコン含有材料との選択性の有無のデータを示す図である。

【図 6】

水蒸気や水素を形成するためのガスを供給する酸化用ガス供給系を併設した処理装置を示す構成図である。

【図 7】

シリコン膜形成用のガスを供給するシリコン膜形成用ガス供給系を併設した処

理装置を示す構成図である。

【図 8】

半導体ウエハの表面の一連の処理工程を示す図である。

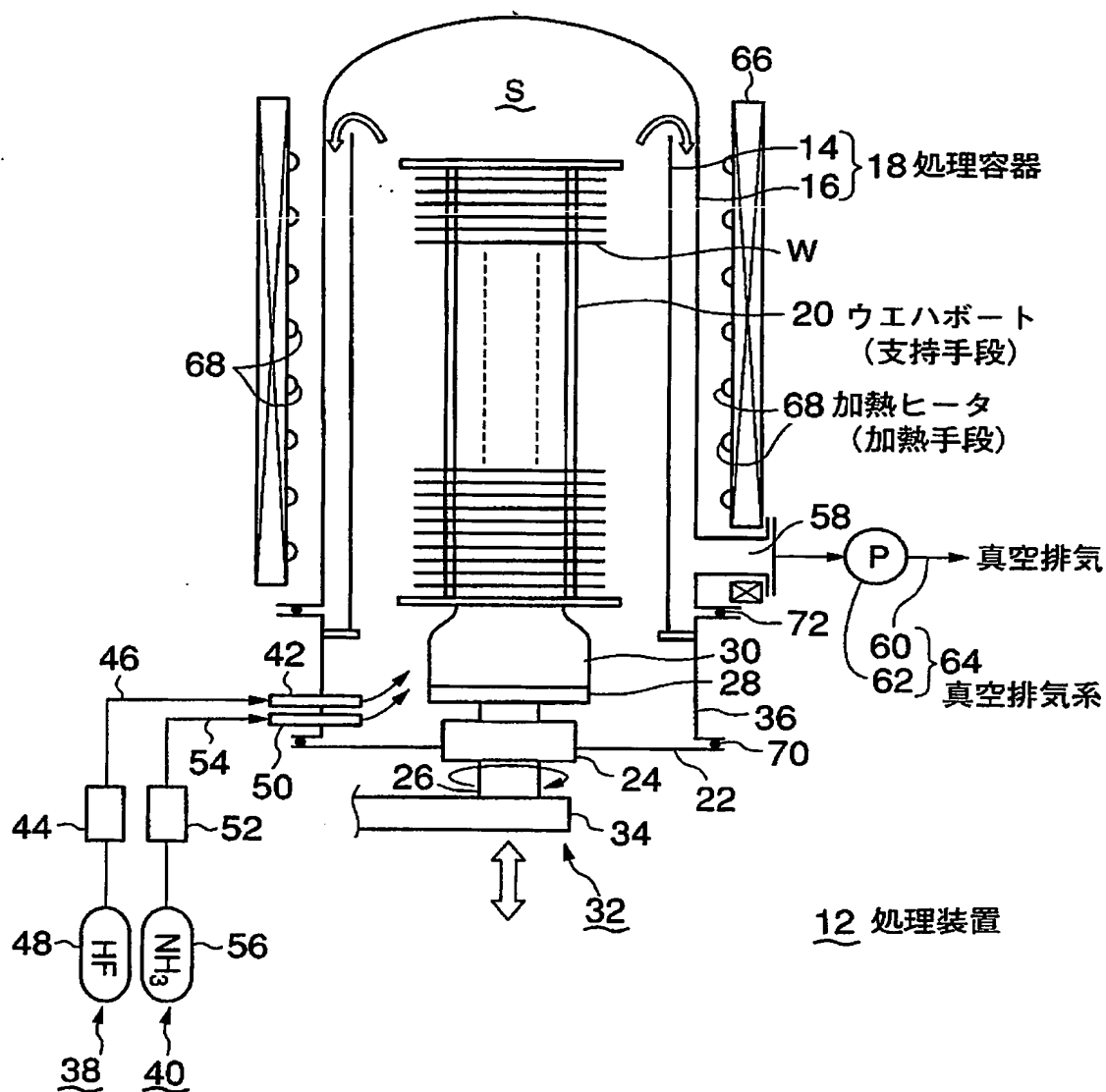
【符号の説明】

- 2 自然酸化膜
- 4 ケミカル酸化膜
- 6 熱酸化膜
- 12 処理装置
- 18 処理容器
- 20 ウエハボート (支持棚)
- 38 HF ガス供給系
- 40 NH₃ ガス供給系
- 48 HF ガス源
- 56 NH₃ ガス源
- 68 加熱ヒータ (加熱手段)
- 80 酸化用ガス供給系
- 90 シリコン膜形成用ガス供給系
- W 半導体ウエハ (被処理体)

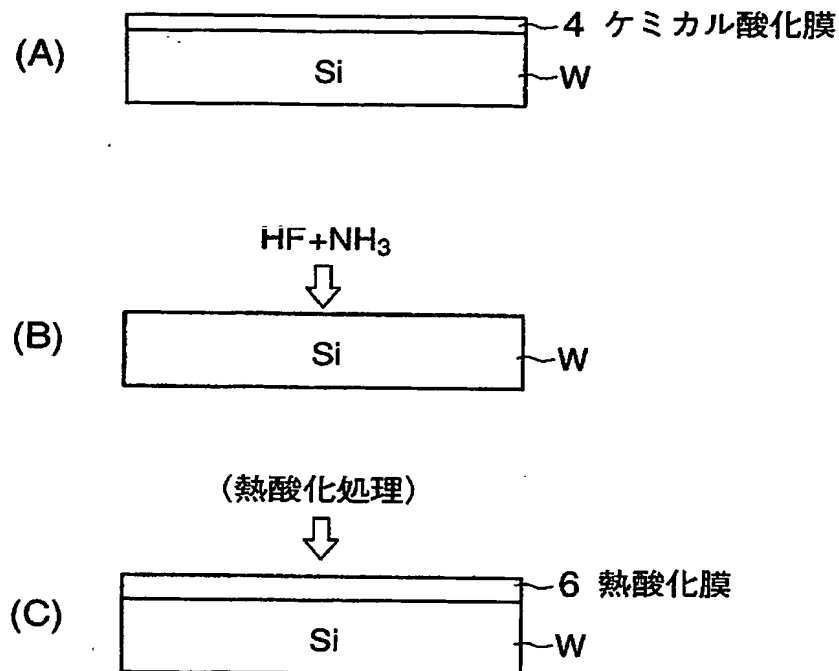
【書類名】

凶面

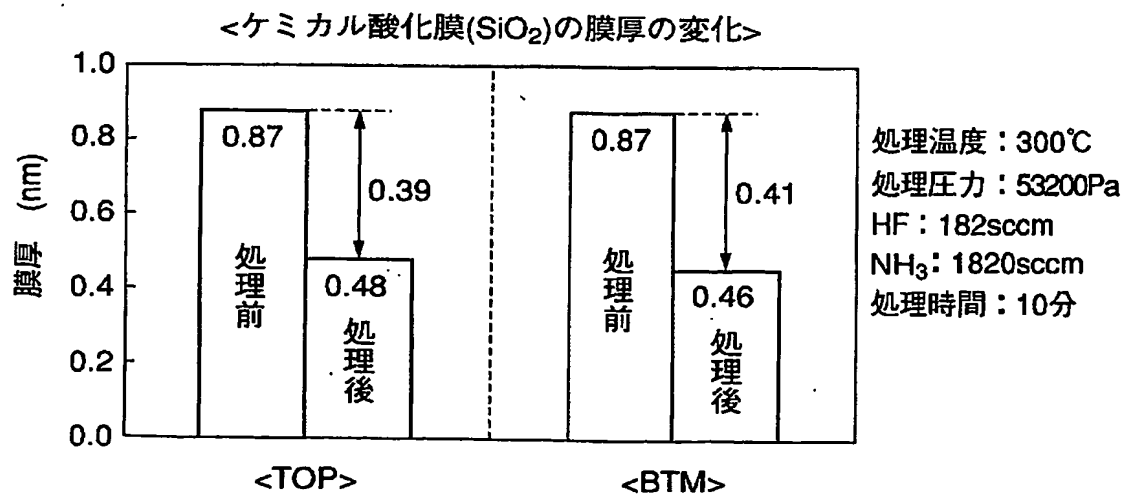
【図 1】



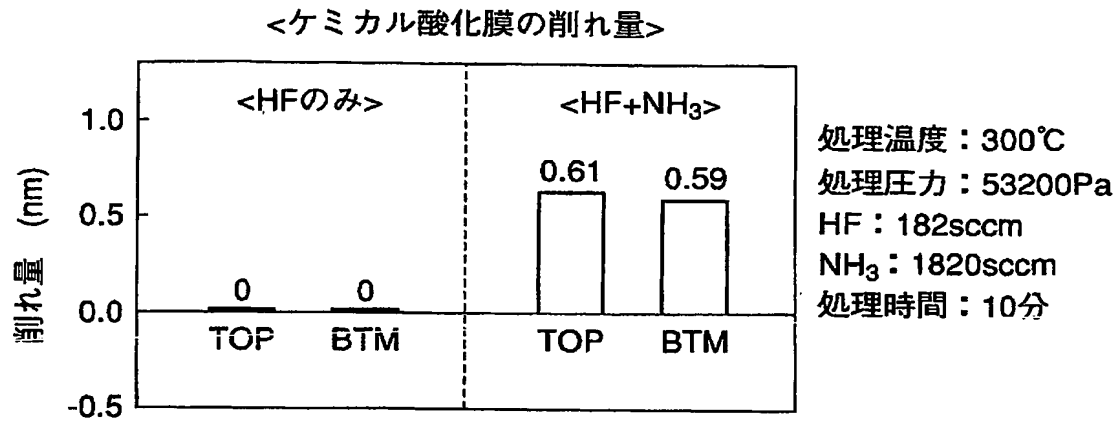
【図 2】



【図 3】



【図 4】



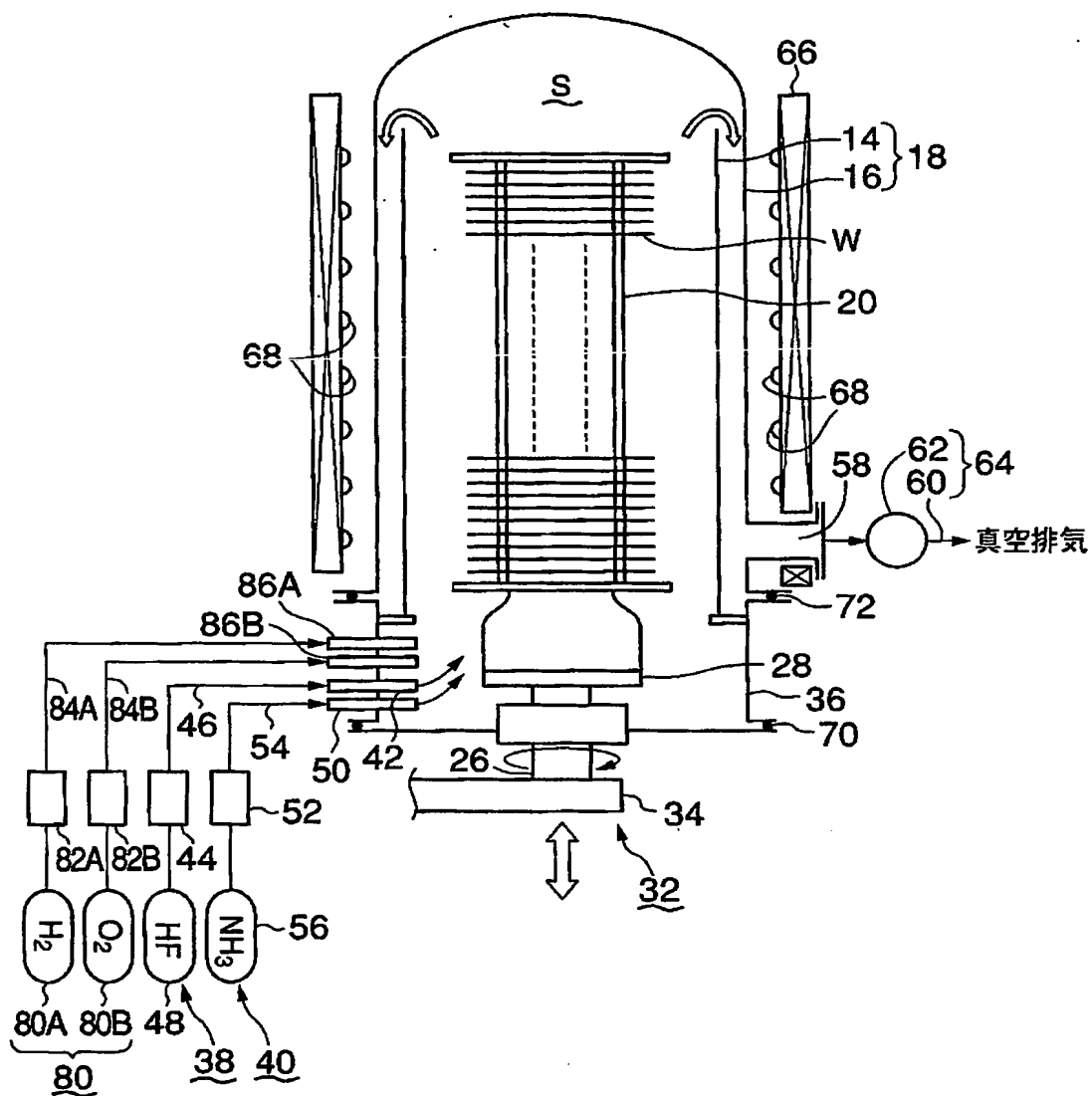
【図 5】

<ケミカル酸化膜に対する選択性の有無>

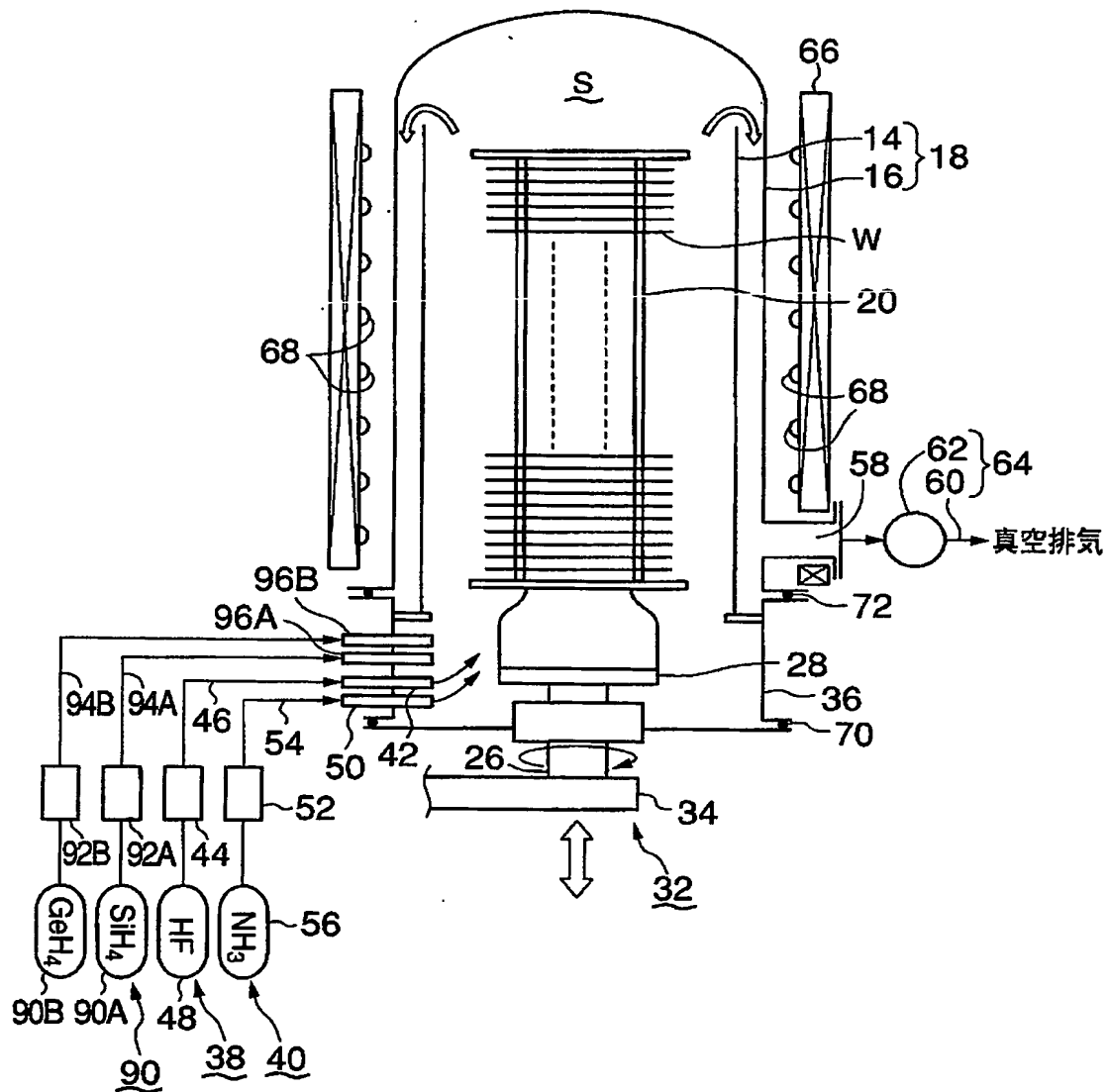
温度 ℃	圧力 Torr	HF sccm	NH ₃ sccm	ケミカル酸化膜 nm	ポリシリコン膜 nm	SIN nm	TEOS(SiO ₂) nm	熱酸化膜(SiO ₂) nm
100	VAC	182	1820	0.16	0	0.23	0.79	0.10
	7.6	1820	182	0	0	6.20	15.37	12.52
	400	1000	1000	0	1.29	16.61	35.07	40.78
300	VAC	1820	182	0	0	0.14	0.53	0.08
	7.6	1000	1000	0.12	0	0.05	0	0.01
	150	182	1820	0.22	0	0.26	0.37	0.03
	400	182	1820	0.42	0	0.61	1.19	0.27
		1000	1000	0.58	0	1.99	11.02	1.71
400	1820	182	182	0.61	0	3.22	93.90	2.28
	VAC	1000	1000	0.16	0.04	0.01	0	0
	7.6	182	1820	0.10	0	0.03	0.07	0
	400	1820	182	0.35	0	5.42	0.55	0.07
600	VAC	1000	1000	0.18	1.35	0.08	0.57	0
	7.6	182	1820	0.10	0.40	0.10	0.40	0.02
	400	1820	182	—	—	12.43	0	8.62

<1Torr=133Pa>

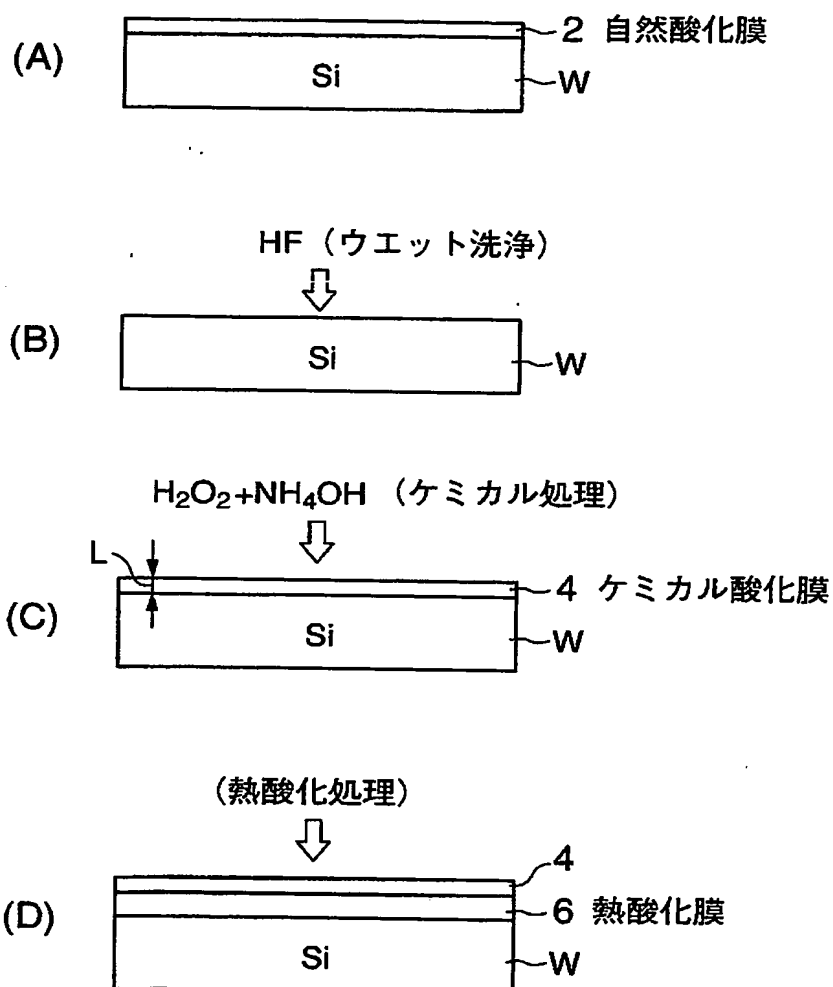
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 自然酸化膜やケミカル酸化膜等のシリコン酸化膜を、室温よりもかなり高い温度下で効率的に除去することが可能なシリコン酸化膜の除去方法を提供する。

【解決手段】 真空引き可能になされた処理容器 18 内にて、被処理体 W の表面に形成されているシリコン酸化膜を除去するための除去方法において、HF ガスと NH₃ ガスとの混合ガスを用いて前記シリコン酸化膜を除去する。このように

HF ガスと NH₃ ガスとの混合ガスを用いることにより被処理体の表面に形成さ

れているシリコン酸化膜を効率的に除去することが可能となる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 7 6 6 4
受付番号	5 0 3 0 0 6 7 1 6 1 0
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月22日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-117664

出願人履歴情報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日

2003年 4月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂五丁目3番6号

氏 名

東京エレクトロン株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**